



Procédé de récupération de diisocyanates aromatiques.

Société dite : F M C CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 25 juin 1964, à 16<sup>h</sup> 25<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 5 avril 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 20 de 1965.)

La présente invention se rapporte à un procédé de récupération de diisocyanates aromatiques sensiblement purs à partir d'une masse réactionnelle et plus particulièrement à la récupération du diisocyanate de toluène de résidus de distillation.

La phosgénation de diamines aromatiques non-vicinales comme le diaminotoluène donne les diisocyanates correspondants qui sont utilisés dans l'industrie pour la fabrication de résines uréthaniques. Les diisocyanates sont normalement séparés de la masse réactionnelle de phosgénation par des procédés de distillation simples. Toutefois une partie de la masse réactionnelle composée de sous-produits de réaction à points d'ébullition élevés, comprenant des urées substituées complexes, des polyurées, des polybiurets et des isocyanurates ne distille pas. Ce résidu de distillation représente une diminution du rendement en produit désirable en ce qu'il contient une quantité substantielle de diisocyanates chimiquement liés en molécules complexes. En outre, une partie du diisocyanate est laissée dans le résidu uniquement à titre de solvant pour maintenir la masse assez fluide pour en disposer aisément. La masse résiduelle contient parfois 50 % et plus de produit intéressant.

Antérieurement, ces résidus étaient jetés ou traités séparément pour récupérer les produits diisocyaniques par des procédés longs et donnant de faibles rendements. Un de ces procédés par exemple exige le chauffage des résidus à des températures élevées, pendant des périodes prolongées. Non seulement le rendement en diisocyanate est très bas mais le sévère processus de chauffage forme des croûtes dures de résidu polymérisé qu'il n'est pas facile d'enlever de l'installation de distillation.

La présente invention a pour objet de fournir un procédé d'utilisation de ces résidus de manière à obtenir des diisocyanates à liaison aromatique sans avoir recours à des procédés de récupération longs à haute température, en particulier du diisocyanate de toluène à partir de résidus industriels par un traitement continu de résidus utilisables dans un procédé industriel.

65 2191 0 73 356 3 ◆

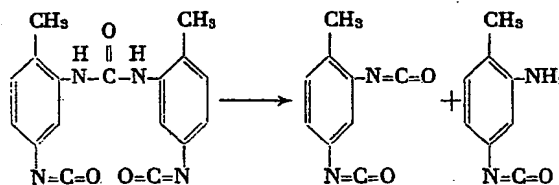
Prix du fascicule : 2 francs

Le procédé de récupération conforme à l'invention, d'un diisocyanate aromatique à partir d'un résidu de distillation de diisocyanate aromatique consiste à faire passer ledit résidu sous forme d'une mince pellicule sur une surface chauffée en convertissant de la sorte les composés aromatiques contenant des isocyanates présents dans le résidu, en un diisocyanate aromatique et en distillant le diisocyanate aromatique. Le résidu de distillation est de préférence obtenu par réaction d'une diamine aromatique avec du phosgène et distillation d'une portion du diisocyanate aromatique ainsi produit.

On peut considérer théoriquement que des résidus, qui contiennent plusieurs groupes isocyaniques, subissent une forme de « réarrangement » quand on les étale en une mince pellicule liquide et qu'on les chauffe sous vide. Une grande quantité de diisocyanate aromatique « combiné » est mise en liberté et distille en un temps relativement court et dans des conditions de températures modérées. Cette source nouvelle de diisocyanates aromatiques est tout à fait inattendue étant donné que ces résidus représentaient antérieurement un sérieux problème de traitement.

Le diisocyanate de toluène, réactif préféré dans l'invention, sert d'illustration à ce procédé nouveau. La majeure partie du résidu de distillation est constituée d'isocyanates, de polyurées et de biurets et de diisocyanates dimérisés. Les équations suivantes illustrent les types de réaction qui peuvent intervenir dans l'appareil dans les conditions de distillation.

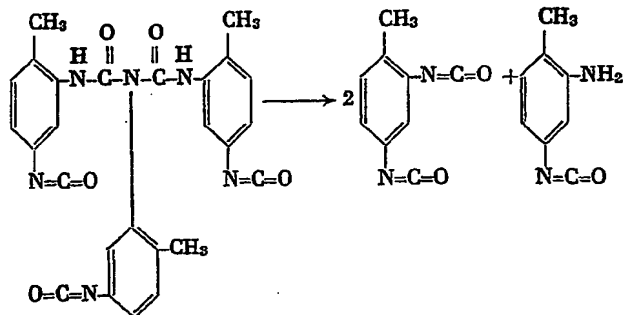
Réaction I :



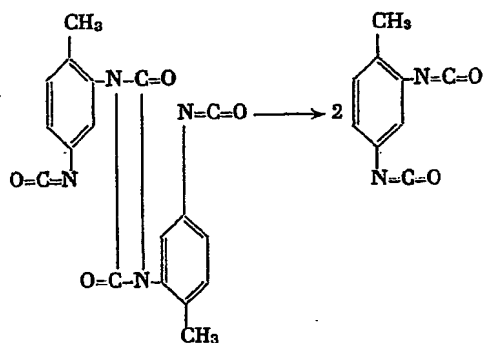
Dans la réaction I il y a réarrangement d'un dérivé isocyanique d'urée en une molécule de diisocyanate de toluène et une molécule d'un composé

BEST AVAILABLE COPY

## Réaction II :



## Réaction III :



isocyanique intermédiaire. Dans la réaction II il se forme deux molécules de diisocyanate de toluène à partir d'un dérivé de biuret et dans la réaction III à partir d'un isocyanate dimère.

En d'autres termes, quand le résidu à l'état liquide provenant de l'opération de distillation du diisocyanate, est étalé en mince couche sur une large surface maintenue dans des conditions dans lesquelles le diisocyanate de toluène distille, certains constituants du résidu se scindent pour donner le produit désiré. Ce produit est alors recueilli en tête en phase vapeur.

Le dessin annexé illustre la manière dont est utilisé l'appareil de distillation à pellicule étalée dans l'invention.

Le dessin est une élévation en section transversale d'un appareil type à pellicule étalée.

La charge de résidu provenant de l'installation de distillation contient suffisamment de diisocyanate de toluène pour maintenir le résidu suffisamment fluide. On prépare la charge en évacuant le solvant, par exemple un benzène halogéné, de la masse réactionnelle de phosgénation puis en distillant pour enlever la majeure partie du diisocyanate produit. On fait passer le résidu dans l'appareil de distillation conique 1 sous forme de pellicule étalée par le conduit 2. L'appareil de distillation est entouré d'une chemise 3 à vapeur ou à huile permettant d'atteindre et de régler la température de distillation. Des pales balayeuses 4 tournent autour d'un axe horizontal au moyen du mo-

teur 5. Le résidu se déplace rapidement sous forme d'une mince pellicule le long des parois intérieures de la chambre de distillation. La matière vaporisée passe dans une chambre de séparation 6 (un séparateur centrifuge peut éventuellement être placé entre cette chambre et l'appareil de distillation). Les vapeurs franchissent le haut de la chambre de séparation par le conduit 7 et entrent dans un séparateur cyclone 8 pour enlever les liquides entraînés. Les liquides enlevés du cyclone sont remis en circuit dans la charge par le tuyau 9 cependant que des vapeurs de diisocyanate de toluène sensiblement pur sont évacuées par le tuyau 10. Ce produit de tête peut être renvoyé dans l'opération principale de distillation du diisocyanate. La matière non-volatile quitte l'appareil de distillation par le conduit 11 et peut être jetée ou traitée de nouveau. D'autres types d'appareils de distillation à pellicule balayée, outre le modèle conique, possédant des parois parallèles et disposés verticalement ou horizontalement peuvent être tout aussi commodément utilisés dans la mise en œuvre de l'invention.

Pour ce qui concerne les procédés de phosgénation types, on utilise de préférence les techniques essentiellement décrites dans le brevet français n° 1.233.264 du 3 août 1959 dans lesquelles le contact initial entre les réactifs est effectué à une température comprise entre environ 60 et 90 °C, par charges séparées ou d'une manière continue. Toutefois, on peut obtenir les résidus de distillation au moyen d'autres procédés quelconques de phosgénation; cet aspect de l'invention n'est nullement limité à des conditions particulières de phosgénation.

La réaction de phosgénation étant ordinairement effectuée dans un solvant organique, comme le monochlorobenzène, le solvant est évacué avant distillation du diisocyanate de toluène. Il n'y a pas de limite à la quantité de diisocyanate enlevée dans l'opération principale de distillation du moment que le résidu est maintenu à l'état fluide. On enlève à l'aide d'une pompe la matière résiduelle de l'appareil de distillation du produit et on l'envoie dans l'appareil de distillation à pellicule balayée, de préférence à l'état préchauffé. Cet appareil est mainte-

nu dans des conditions prop... la distillation du diisocyanate selon un débit tel que ce qui reste du résidu ne soit pas trop visqueux à l'écoulement. Le plus avantageux est d'utiliser des durées de séjour très courtes dans l'appareil pour éviter un épaissement excessif des résidus.

Le résidu, qui peut contenir jusqu'à 90 % d'isocyanates à l'analyse, est chargé dans l'appareil dans des conditions appropriées quelconques. Par exemple la charge peut être préchauffée à environ 80 à 115 °C avant d'entrer dans l'appareil de distillation de manière à être portée aux conditions réactionnelles dans un temps plus court. Le débit d'introduction de la charge dépend largement de la vitesse désirée d'élimination des vapeurs de tête à l'autre extrémité de l'appareil de distillation. Il est préférable d'admettre la charge à raison de 100 à 400 kg par heure et par mètre carré de surface efficace de l'appareil de distillation. La surface de chauffage efficace de l'appareil peut varier à volonté.

Les températures de la chemise peuvent varier selon les conditions de traitement. Il est préférable de maintenir les températures de la chemise à environ 150 à 200 °C. Des températures extrêmement élevées dans l'appareil peuvent provoquer la décomposition de la masse réactionnelle. L'appareil fonctionne de préférence sous vide, à 0,75 à 5 mm de mercure. Des températures plus élevées et des pressions correspondantes sont applicables aux dépens, dans une certaine mesure, du rendement.

Quand la charge liquide entre dans l'appareil, les pales balayeuses l'étalent rapidement sur la surface intérieure en une mince pellicule, ce qui provoque une certaine agitation. Cet écoulement agité de la pellicule est avantageux parce qu'il facilite le transfert de chaleur dans la pellicule. Il en résulte des vitesses de distillation élevées et des durées de séjour minimales. Les pales peuvent être réglées pour permettre l'obtention d'une épaisseur quelconque désirée de pellicule, habituellement de l'ordre de 0,8 à 2 mm. La charge tourne autour de la surface intérieure chauffée et finalement les matières non-volatiles sont refoulées dans la chambre de décharge en même temps que les matières vaporisées. En raison de la faible profondeur et de la large surface de la masse exposée à la chaleur, la réaction et la volatilisation ultérieure se produisent assez rapidement pour que l'appareil de distillation fonctionne d'une manière continue. En fait cet appareil peut fonctionner à la même cadence que l'installation principale de distillation. Les résidus de queue provenant de cette installation peuvent être chargés d'une manière continue dans l'appareil de distillation à pellicule balayée.

La température des vapeurs quittant l'appareil de distillation est de préférence de l'ordre de 100 à 140 °C, environ; on obtient un taux moyen

d'évaporation d'environ 10 kg de diisocyanate de toluène par heure, par mètre carré et par degré centigrade. On peut modifier éventuellement le débit en modifiant la température, la pression, le jeu des pales et leur vitesse. Dans ces conditions préférées les vapeurs de tête contiennent 98 à 100 % environ de diisocyanate de toluène.

Le liquide de queue est une matière goudronneuse visqueuse dont la fluidité est juste suffisante pour permettre son écoulement par gravité de l'appareil de distillation. L'écoulement dans l'appareil de distillation est suffisant pour prévenir la cuisson des minces résidus de diisocyanate sur ces surfaces. La température de cette matière est de l'ordre de 140 à 165 °C et la teneur de celle-ci en isocyanate (calculé en diisocyanate de toluène essentiellement selon l'essai ASTM D 1638-61T) n'est que de 25 %.

Comme le montrent les résultats du tableau ci-après, on peut récupérer du résidu de distillation du diisocyanate, une grande quantité de diisocyanate valable.

(Voir tableau page suivante)

Après réaction entre le phosgène et le diaminitoluène en présence de monochlorobenzène, le véhicule solvant et les traces de phosgène sont évacués de la masse réactionnelle. Le diisocyanate de toluène produit est alors distillé dans une colonne de distillation, sous une pression absolue de 10 mm de mercure à une température comprise entre 120 et 137 °C. On enlève et recueille environ les deux tiers du diisocyanate total. Le résidu restant, contenant environ 84,6 % d'isocyanate (calculé en diisocyanate de toluène) est chauffé et chargé dans un évaporateur à pellicule balayée de 0,09 m<sup>2</sup> dont les pales balayeuses tournent à 1 400 tours/minute. On utilise une épaisseur moyenne de pellicule d'environ 1,5 mm. La durée de séjour de la masse dans l'appareil est de quinze à trente secondes.

Le diisocyanate de toluène ainsi produit est un mélange de 80 % en poids de 2,4 - diisocyanate de toluène et de 20 % en poids de 2,6 - diisocyanate de toluène.

Il ressort des résultats du tableau que la conversion des résidus de distillation en diisocyanate de toluène dans l'appareil à pellicule balayée est remarquablement élevée. Ces résultats montrent qu'une grande quantité de produit valable peut être récupérée à partir d'un sous-produit par ailleurs perdu.

Un autre avantage de l'utilisation du procédé selon l'invention est l'amélioration de la maintenance des résidus. Le produit de queue, bien qu'assez visqueux, peut être enlevé de l'appareil en même temps que le produit de tête désiré est évaporé. Dans une distillation usuelle le résidu

BEST AVAILABLE COPY

TABLEAU

	Opération n°						
	1	2	3	4	5	6	7
Taux de charge, kg/h.....	14,9	14,9	14,5	27,6	31,3	34	10,4
Température :							
Charge, °C.....	107	105	107	94	90	88	109
Enveloppe, °C.....	166	168	171	153	156	154	158
Vapeur, °C.....	125	126	127	117	116	114	115
Queues, °C.....	158	160	162	141	141	132	151
Pression absolue (dans le système), mm mercure.	4,8	4,8	4,8	4,6	4,6	4,6	0,9
Charge évaporée, %.....	81,2	83,0	81,8	77,8	77,3	75,9	82,9
Analyse des têtes :							
Diisocyanate de toluène, %.....	98,8	99,1	100,6	100,7	100,3	98,9	98,7
Groupes chlore hydrolysables, %..	0,01	0,0	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04
Analyse des queues :							
Isocyanate (en diisocyanate de to- luène), %.	27,8	28,8	25,6	24,7	24,4	28,0	29,7
Matières volatiles, %.....	0,0	22,0	24,0	28,0	30,0	35,0	0,0
Groupes chlore hydrolysables, %.	0,7	0,8	0,9	0,7	0,9	0,7	0,9

reste dans l'appareil de distillation jusqu'à distillation du produit. Dans le présent procédé l'enlèvement du produit de queue s'effectue pendant qu'il est assez fluide pour s'écouler de l'appareil par gravité.

Ce procédé nouveau s'applique également aux diisocyanates de phénylène et autres diisocyanates aromatiques comprenant les isomères de position 2, 4 et 2, 6 de diisocyanates de toluène ainsi que les mélanges de ces isomères. La présence d'autres substituants inertes sur le noyau aromatique n'affecte pas la récupération des complexes diisocyaniques formés au cours de la phosgénation des diamines aromatiques à partir des résidus de distillation.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de récupération d'un diisocyanate aromatique à partir d'un résidu de distillation de diisocyanate aromatique consistant à faire passer ledit résidu sous forme d'une mince pellicule sur une surface chauffée ce qui convertit les composés aromatiques contenant des isocyanates en diisocyanate aromatique, puis à distiller du résidu, ledit diisocyanate aromatique.

2° Dans un tel procédé les caractéristiques complémentaires suivantes, considérées isolément ou dans leurs diverses combinaisons techniquement possibles :

a. On fait réagir une diamine aromatique avec le phosgène et on distille une portion du diisocyanate aromatique ainsi produit;

b. On fait passer le reste du résidu dans un second appareil de distillation dans lequel :

i. Le résidu est réparti sur la surface intérieure dudit appareil en mince pellicule et

ii. La pellicule est soumise à une température et une réduction de pression suffisantes pour évaporer le diisocyanate aromatique;

3° On enlève dudit récipient sous forme de vapeurs un produit essentiellement riche en diisocyanate aromatique :

a. Le diisocyanate aromatique est le diisocyanate de toluène;

b. Le résidu est envoyé dans la chambre de distillation à une température comprise entre 80 et 115 °C;

c. Le diisocyanate de toluène est vaporisé à une température comprise entre 100 et 135 °C;

d. Le résidu contient en poids jusqu'à 90 % de diisocyanate de toluène;

e. La chambre de distillation est maintenue sous une pression absolue de 0,75 à 5 mm de mercure;

f. Application à la préparation du diisocyanate de toluène à partir d'un résidu de distillation consistant;

g. A faire passer dans un récipient de distillation 9 à 36 kg par heure du résidu de distillation obtenu par réaction du diaminotoluène avec le phosgène et distillation d'une partie du diisocyanate de toluène ainsi produit :

i. A étaler le résidu en mince pellicule sur la surface intérieure dudit récipient au moyen de pales balayeuses rotatives à une température élevée ce qui forme du diisocyanate de toluène;

ii. A distiller le diisocyanate de toluène à une température comprise entre 100 et 135 °C et

iii. A jeter sous forme de poudres les matières non-volatilisées;

h. Le produit de queue contient moins de 30 % de diisocyanates;

i. L'épaisseur de la pellicule est de l'ordre de 0,8 à 2 mm;

j. Le diisocyanate de toluène est le 2,4- le 2,6- ou un mélange de 2,4- et de 2,6-diisocyanate de toluène.

3° Les produits industriels nouveaux que constituent les diisocyanates aromatiques sensiblement purs fabriqués suivant le procédé décrit précédemment.

Société dite : F M C CORPORATION

Par procuration :

HARLÉ & LÉCHOPIEZ

---

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

BEST AVAILABLE COPY

